

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316692

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

---

(51)Int.Cl. C25D 11/04  
C25D 11/04  
C25D 11/04  
B01D 71/02  
C25D 5/18  
C25D 7/00

---

(21)Application number : 08-175358

(71)Applicant : FINE CERAMICS CENTER

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : INADA KENJI  
FUKUI TAKEHISA

---

(54) ALUMINA FILM HAVING FINE PORE AND ITS PRODUCTION

---

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain alumina film having extremely fine pores and to enable the selective separation of a mixture of gas and liq. which has been difficult heretofore, at the time of producing porous aluminum oxide film by subjecting aluminum to electrolysis, by intermittently applying electrolytic voltage thereto.

SOLUTION: Al having 99.5 to 99.99% purity is immersed in an electrolyte of sulfuric acid or the like, and, with Al as the anode and the electrode of platinum or the like in the electrolyte as the cathode, intermittent voltage having a rectangular sawtooth or sine wave shape is applied thereto to produce porous alumina film. As for the form of a porous alumina anodically oxidized film producing device, the platinum cathode is set to an A tank on the side of a soln., e.g. composed of sulfuric acid and water and producing the film between two soln. tanks of A and B holding an Al sheet as the raw material. The anodic oxidation treatment is executed in such a manner that the concn. of the electrolyte is regulated to about 0.1 to 2mol/L, and the intermittent voltage of 1 to 50V (with 10 to 10kHz frequency) is applied for 0.1 to 40hr to form the alumina coating on the Al sheet being in contact with the electrolyte in the A tank.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316692

(43) 公開日 平成9年 (1997) 12月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1		技術表示箇所
C 2 5 D 11/04	1 0 1		C 2 5 D 11/04	1 0 1	B
	3 0 2			3 0 2	
	3 0 3			3 0 3	
B 0 1 D 71/02			B 0 1 D 71/02		
C 2 5 D 5/18			C 2 5 D 5/18		
審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 4 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願平8-175358  
(22) 出願日 平成8年 (1996) 5月30日

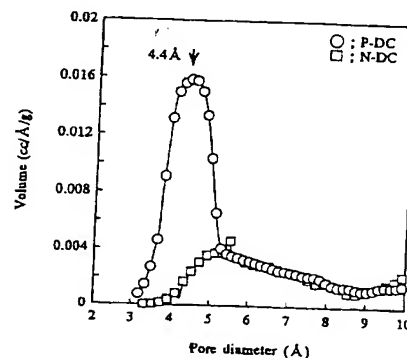
(71) 出願人 000173522  
財団法人ファインセラミックスセンター  
愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号  
(72) 発明者 稲田 健志  
愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号  
財団法人ファインセラミックスセンター内  
(72) 発明者 福井 武久  
愛知県名古屋市熱田区六野二丁目4番1号  
財団法人ファインセラミックスセンター内

(54) 【発明の名称】 微細孔を有するアルミナ膜及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 極微細な細孔径と高い分子ふるい分離性能を有する多孔性アルミナ膜とその製造法。

【解決手段】 アルミニウムもしくは多孔質な無機質基材上に担持したアルミニウムをパルス電圧によって陽極酸化を行う。得られた陽極酸化膜は極めて微細な細孔を有し、ガスなどの低分子の分子ふるい分離に対し高い性能を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムの電気分解によって多孔質の酸化アルミニウム膜を作製するにあたり、微細な細孔を保有せしめるために電圧を間欠的に印加することを特徴とするアルミナ膜の製造法。

【請求項2】 請求項1によって生成される膜で、直径3 nm以下の微細な細孔構造を有する酸化アルミナ膜。

【請求項3】 請求項2に記載されるアルミナ膜を用いることを特徴とする、気体もしくは液体混合物の選択的分離方法。

【請求項4】 請求項1に記載の製造法により製造される単独で自立した板状及び円筒状の陽極酸化膜。

【請求項5】 請求項1に記載の製造法により製造される、無機質多孔体上に形成され、無機質多孔体側に開口部を持つ陽極酸化膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガス及び液体混合物から特定成分の濃縮、回収、分離を行うための膜として利用される。さらに、選択的触媒反応のための担体としても利用可能である。

## 【0002】

【従来の技術】 多孔性アルミナ陽極酸化膜は、一般にはアルミニウムを硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸等の電解液に浸し、アルミニウムを陽極、電解液中の白金などの電極を陰極として、直流電圧を印加することによって得られている。多孔性アルミナ陽極酸化膜の製造装置の形態は、図1に模式的に表される。原料となるアルミニウム板を挟むA、B 2つの溶液槽、例えばA槽溶液として硫酸、B槽溶液として水からなり、膜を作製する側

(この場合はA槽)に電極が設置される。そして、5～20 Vの直流電流を印加することによって陽極酸化処理が行われ、B槽の電解液に接触するアルミニウム板上にアルミナ膜が形成される。得られる膜は、直径10 nmもしくはそれ以上の井戸状の細孔を有している。細孔は規則的配列をしており、それぞれの細孔は細孔壁と細孔の底にあるバリア層からなる。

【0003】 その細孔径は、電解時の印加電圧と正の相関を持ち一義的に決まる。従って、微細孔を得るには印加電圧を低くする必要があるが、電解可能な印加電圧には下限があり、得られる細孔も5 nm付近を下限とする

【小野幸子、馬場宜良、増子昇、表面技術、42、133 (1991)】。

【0004】 この井戸状細孔を貫通孔とすると、高分子の分離が可能となる[K. ITAYA, S. SUGAWARA, K. ARAI and S. SAITO, J. Chem. Eng. Japan, 17, 514 (1984)]。その方法は、井戸状細孔の底の部分及び膜背面の残存アルミニウムを硫酸、臭化メタノール等によって溶解除去することによる。

【0005】 この製造法によって得られる膜の細孔のサイズは、前述のごとく10 nmもしくはそれ以上である。例えば細孔径20 nmを有する膜を用いることで、分子量10,000程度を有する混合物の分離に用いることが出来る。一方、より微細な細孔を有する分子ふるい材料としては、ゼオライトが知られているが、固有の結晶構造を有するために任意の細孔を制御することは出来ない。

## 【0006】

10 【本発明が解決しようとする課題】 前述のごとく、既存の多孔性アルミナ膜によれば気体状もしくは液体状の分子径100～200 Åを有する高分子混合物の分離に用いられるが、例えば20 Åといった、より小さな分子径を有する成分混合物の分離には適さない。また、3～6 Å程度の混合物の分子ふるい分離には、ゼオライトが工業的に使用されている。しかしながら、ゼオライトは結晶構造を有し、その細孔径は結晶固有の構造で決まる。CVD法でその細孔径を縮小させる技術が提案されているが、その制御可能な細孔径範囲は極めて狭い。従っ

20 て、ゼオライトによる分子ふるい分離が効率的に行われる混合物系も極めて限られている。

【0007】 本発明は、アルミナ陽極酸化膜の新しい作製技術によって極微細孔を有する新規なアルミナ膜を提供し、それを用いることでこれまで分離が難しかった混合物系の分離を可能ならしめるものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、アルミニウムの陽極酸化プロセスにおいて、間欠電圧印加により陽極酸化膜に極微細孔を形成させようことを見出し、本発明を完成させるに至った。陽極酸化膜への細孔形成方法は、電解電圧を間欠的に印加することを中心とする。さらに、この印加条件を精密に制御することにより、数Åオーダーの均一な細孔径を有する多孔質アルミナが得られる。そして、その多孔質アルミナ膜の細孔径は3～100 Åの間で制御可能である。この材料を分離膜として用いることにより、CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>が極めて高い選択性を以て分離される。以下、本発明を詳しく述べる。

## 【0009】

40 【発明の実施の形態】 基本的な構成は、電解用電源が間欠電圧印加用であることを除いては従来法と大きな違いはない。純度99.5～99.99%のアルミニウムを硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸等の電解液に浸し、アルミニウムを陽極、電解液中の白金などの電極を陰極として、矩形、鋸歯状もしくは正弦状の波形を有する間欠電圧を印加することによって多孔質アルミナ膜を作製する。多孔性アルミナ陽極酸化膜の製造装置の形態は、原料となるアルミニウム板を挟むA、B 2つの溶液槽、例えばA槽溶液として硫酸、B槽溶液として水からなり、膜を作製する溶液側(この場合はA槽)に白金陰極

50 が設置される。電解溶液の濃度は0.1～2 mol/l

程度である。そして、1～50Vの間欠電圧を0.1～40時間印加することによって陽極酸化処理が行われ、A槽の電解液に接触するアルミニウム板上にアルミナ膜が形成される。このとき、印加される電圧の周波数は10Hz～10kHzである。この操作によって、0.1～1000mA/cm<sup>2</sup>程度の電流が流れる。以上の全ての操作は0℃～60℃の範囲で行われ得るが、40℃以下の操作が望ましい。

【0010】物性評価に関しては、高分解能SEM及びN<sub>2</sub>吸着法によって、得られる多孔性膜の細孔径が測定される。膜の細孔径が電解条件によって2.5～500Åの範囲で変化することが観察される。さらに、得られた陽極酸化膜のガス分離性能は、室温～600℃の範囲で、2成分系混合ガスによる透過試験によりその分離特性が評価される。

【0011】

【実施例1】サブナノメートルの微細孔を持つ陽極酸化膜の製造。

純度99.99%,厚さ0.2mm,25mm×25mmのアルミニウム板を、5wt%NaOH溶液(50℃±1℃)で1分間化学研磨した後、クロム酸、リン酸、硫酸(1:1:1)混合液を用い80℃±5℃、12～20V,0.16mA/cm<sup>2</sup>の条件下で鉛対極によって10分間の電解研磨を行った。そして電解セルを用い、以下の手順によってアルミニウム板の中央部分(直径13mm)から陽極酸化皮膜を得た。

【0012】まず、一方の溶液槽(セルA)に1mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液、もう一方(セルB)に蒸留水を満たし、0℃±3℃、直流電圧25V,15mA/cm<sup>2</sup>の条件下で3時間の電気分解(行程1)を行った。その後直ちに、ファンクションジェネレーター(HP8112A)を用いて、周波数100Hzの間欠電圧1V,0.2mA/cm<sup>2</sup>,3時間の条件で陽極酸化を行った(行程2)。

【0013】次にセルAに蒸留水、セルBに30wt%+0.1mol/l CuCl<sub>2</sub>溶液を満たし、室温で背面アルミニウムの除去を行った。電解セルからアルミニウム板を取り外した後、陽極酸化膜の周囲に残存したアルミニウムを、9vol%臭化メタノール溶液に室温でおよそ15時間浸すことによって溶解除去し、多孔性アルミナ膜を得た。

【0014】この試料について、N<sub>2</sub>吸着法による細孔径分布の測定(QUANTACHROME, AUTOSORB-1)を行った結果、図2に示すように直径4Å近辺に鋭いピークが観測された。

【0015】

【比較例1】実施例1と同様に行程1を行った後に実施例1とは異なる行程2を行った。即ち、直流5V,0.1mA/cm<sup>2</sup>の電解条件で6時間の陽極酸化を行った。得られた膜の細孔径は、SEM及びN<sub>2</sub>吸着法によ

って、10nm近辺を中心とするブロードな細孔径分布を持つことが分かった。あわせて、Aオーダーの細孔は存在しないことが分かった。

【0016】

【実施例2】アルミナ基材上に間欠法によって作製された多孔性アルミナ膜のガス分離特性。

直径3～5mmの管状のα-アルミナ支持体上にアルミニウムをスパッタし、5μmの厚さの薄膜を形成した。これを、図3に示す装置を用い、陽極酸化を行った。操作条件は、実施例1における行程2である。得られた試料のSEM観察によれば、井戸状の細孔が観察された。

【0017】得られた試料のガス透過特性を、一般に用いられるHeスウィープ法によって調べた。室温において、N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=9/1なる比率の混合ガスを流速400cc/minで円管の内側に流し、円管外部の膜を透過してくるガスについてガスクロマトグラフと石鹸膜流量計を用いて各ガスの透過速度を定量した。その結果、膜におけるCO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>の透過速度比は60であった。また、室温においてエタノールと水の混合液の分離を行った。エタノールと水の1:1混合物を差圧760mmHgで接触させたところ、下流側では水の濃度が上がり、成分比率は1:10となり、水とエタノールの分離が可能であることが分かった。

【0018】

【比較例2】従来法のアルミナ膜のガス透過性を実施例2と比較をするため、直流電解でアルミナ膜を作製した。実施例2と等しい膜圧を得る電解条件は、直流5V,0.2mA/cm<sup>2</sup>,6時間である。得られた膜について、前述と同様の操作でN<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>混合ガスの分離性能を測定した。その結果、透過速度比は1.8だった。また、この試料で実施例2と同様、エタノールと水との混合液について透過性能評価を行ったところ、下流側組成は、1対1で変化はなかった。

【0019】

【発明の効果】請求項1に記載の方法を用いて製造された膜は、30Å以下の細孔径を有することから、従来法では不可能であったガス分子の分離を可能とする。このことは、最も効率の良いガス分離プロセスを提供し、様々なプラントにおける省エネルギー化に大きく貢献する。更に、環境保全の観点で関心が集まっているCO<sub>2</sub>の分離に対してもきわめて重要な役割を果たすと期待される。また、ガスの分離にとどまらず、各種低分子の分離や新規な触媒としても応用できることから、本法によって製造された多孔性アルミナ膜の社会に与える意義は極めて高いと言える。

【図面の簡単な説明】

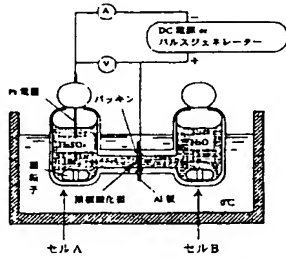
【図1】陽極酸化装置の模式図。

【図2】N<sub>2</sub>吸着法によって求めた従来法及び間欠法における細孔径分布。

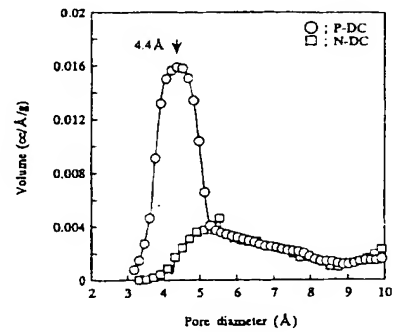
【図3】基材の内側から陽極酸化が可能な装置の模式

図。

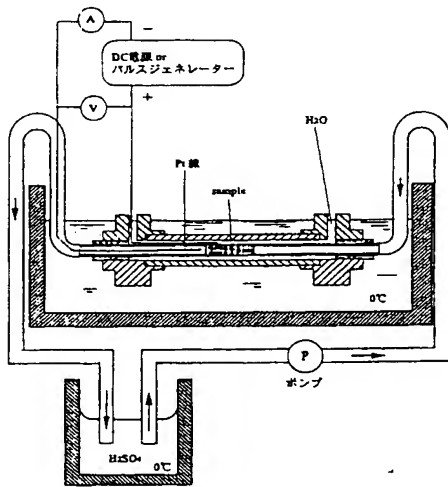
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 2 5 D 7/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C 2 5 D 7/00

技術表示箇所

R